



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C07C 49/21, 45/67, 49/203 C07C 45/74, 49/557, C11B 9/00 A61K 7/46	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/03402 (43) Date de publication internationale: 5 mars 1992 (05.03.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP90/01415 (22) Date de dépôt international: 24 août 1990 (24.08.90) (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): FIRMENICH SA [CH/CH]; Case Postale 239, 1, route des Jeunes, CH-1211 Genève 8 (CH). VNIISNDV [SU/SU]; ul. Profsoyuznaya, 66, Moscou, 117393 (SU). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : VOITKEVICH, Stanislav A. [SU/SU]; GUSTCHINA, Eugenia I. [SU/SU]; RUDOLFI, Tatiana A. [SU/SU]; NIKITINA, Marina A. [SU/SU]; KRON, Aleksander A. [SU/SU]; NOVIKOV, Nikolas A. [SU/SU]; STCHEDRINA, Marina M. [SU/SU]; KAYUKOVA, Galina D. [SU/SU]; GAVRILOVA, Tatiana N. [SU/SU]; VNIISNDV, ul. Profsoyuznaya, 66, Moscou, 117393 (SU).		(74) Mandataire: SALVADORI, Giuseppe; Firmenich SA, Case Postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH, CH (brevet européen), DE (brevet européen)*, DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), SU ⁺ , US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: POLYCYCLIC KETONE COMPOUND AND USE THEREOF AS PERFUMING INGREDIENT (54) Titre: COMPOSE CETONIQUE POLYCYCLIQUE ET SON UTILISATION A TITRE D'INGREDIENT PARFUMANT <div data-bbox="613 1308 841 1409"></div> <p data-bbox="1044 1350 1081 1377">(I)</p> (57) Abstract <p>2-acetyl-3,3,5,5-tetramethyl-$\Delta^{9,10}$-octal-2-one of formula (I) either isolated or as a mixture with lower amounts of 1-acetyl-2-isopropylidene-4,4,8-trimethyl-hexahydroindane, has perfuming properties of wood and ambergris fragrance type and can therefore be used to develop fragrances appreciated in perfumery where it can be used to provide, enhance or modify the aromatic property of various compositions as well as to scent ordinary use products such as soaps, detergents, body and air deodorants, for example. Said compound is prepared with the addition of acetone to 2,2,5,9-tetramethyldeca-4,8-dienal and cyclization of ketone obtained in the presence of an acid cyclisation agent.</p> (57) Abrégé <p>La 2-acétyl-3,3,5,5-tétraméthyl-$\Delta^{9,10}$-octaline de formule (I) soit en l'état isolé soit en mélange avec des quantités inférieures de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane, possède des propriétés parfumantes de type boisé et ambré et peut de ce fait servir à développer des notes recherchées en parfumerie où elle peut être employée pour conférer, améliorer ou modifier le caractère odorant de compositions de nature variée ainsi que pour parfumer des produits de consommation courante tels les savons, les détergents, les adoucissants textiles, les désodorisants corporels ou d'air ambiant entre autres. Ledit composé est préparé par addition de l'acétone à du 2,2,5,9-tétraméthyl-déca-4,8-diéнал et par cyclisation de la cétone obtenue en présence d'un agent de cyclisation acide.</p>		

*** DESIGNATIONS DE "DE"**

Jusqu'à nouvel avis, toute désignation de "DE" dans toute demande internationale dont la date de dépôt international est antérieure au 3 octobre 1990 a effet dans le territoire de la République fédérale d'Allemagne à l'exception du territoire de l'ancienne République démocratique allemande.

+ DESIGNATIONS DE "SU"

Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

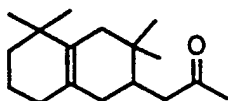
Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GE	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brsil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU+	Union soviétique
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TC	Togo
DE*	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

Composé cétonique polycyclique et son utilisation
à titre d'ingrédient parfumant

5 Domaine technique

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie. Elle concerne en particulier un composé cétonique polycyclique insaturé de formule



(I)

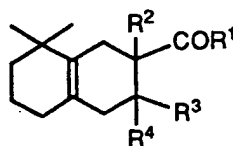
Il s'agit d'un composé nouveau qui peut être défini comme la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline. Nous avons en effet découvert que ce composé possédait des caractères odorants exceptionnels tant au point de vue de sa qualité propre que de sa ténacité et substantivité.

Compte tenu de ses qualités odorantes de type boisé et ambré, ce composé sert à développer des notes recherchées en parfumerie où il peut être employé pour conférer, améliorer ou modifier le caractère odorant de compositions de nature variée ainsi que pour parfumer des produits de consommation courante tels les savons, les détergents, les adoucissants textiles, les désodorisants corporels ou d'air ambiant entre autres.

Technique antérieure

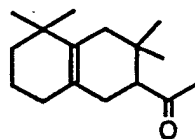
L'art antérieur fait état de différents produits possédant une structure naphthalénique analogue à celle du composé de la présente invention.

Le brevet GB 896'039 décrit un procédé pour la préparation de composés cétoniques de formule

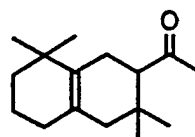


dans laquelle R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle et R^1 représente un hydroxy, un alkyle ou un groupe alkoxy. Quoique le brevet précité indique que la 1,1,6,6-tétraméthyl-7-cétométhyl-octaline, obtenue par réaction du myrcène avec de l'oxyde de

- 5 mésityle suivie de cyclisation, possède une odeur plaisante de type boisé, ambregris, il a été démontré qu'une telle réaction ne conduit pas au composé en question avec les propriétés décrites mais à des dérivés aldéhydes ou cétoniques de structure diverse dont le caractère olfactif est autre que celui décrit [voir l'analyse détaillée rapportée dans le brevet US 3'929'677 ; incluse ici par référence]. On peut noter à ce sujet que le composé de structure

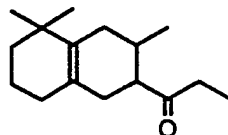


obtenu en mélange avec son isomère de structure

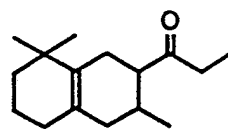


10

conformément au procédé décrit dans le brevet GB 896'039 cité plus haut, possède un caractère odorant de type levure, dans la direction valérianique ; tandis que le composé de formule

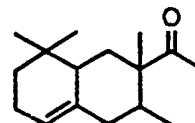


- 15 obtenu en mélange avec son isomère de formule



développe une odeur fruitée, boisée, de type ananas et ionone.

G. Ohloff dans Fortschritte der Chem. Forschung 12, 185 (1969) décrit que le composé de formule

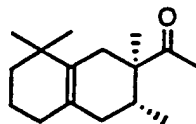


20

possède une odeur résineuse de type olibanum avec des nuances de type ambré.

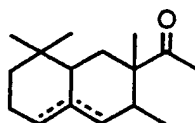
Enfin le brevet US 3'929'677 du 30.12.75 décrit l'utilisation en

parfumerie du composé de formule



lequel composé possède des qualités olfactives de type ambré et fruité-ambré.

- 5 Ce dernier produit constitue par ailleurs une spécialité commerciale offerte sous la dénomination d'Iso-E-Super [origine : International Flavors & Fragrances Inc.]. En mélange avec ses isomères de formule



- 10 possédant la double liaison dans l'une ou l'autre des positions indiquées par les pointillés, il est offert sur le marché sous la dénomination d'Iso-Cyclémone-E [origine : International Flavors & Fragrances Inc].

- A l'expérience, il s'est avéré qu'aucun des produits de l'art antérieur ne possède les caractères propres du composé de la présente invention, un effet qui sera montré par le détail plus loin dans la description.
- 15

Exposé de l'invention

- 20 La présente invention concerne tout particulièrement la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ainsi que tout mélange constitué essentiellement par ledit composé accompagné de quantités inférieures de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane.

- L'invention concerne en outre l'utilisation de la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou d'un mélange tel que défini ci-dessus à titre d'ingrédient parfumant.
- 25

- L'un des objets de l'invention a trait à une composition parfumante caractérisée en ce qu'elle contient à titre d'ingrédient actif la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou un mélange tel que défini plus haut.
- 30

Un autre objet de la présente invention concerne un procédé pour améliorer, renforcer ou modifier les propriétés odorantes de compositions parfumantes ou de produits parfumés caractérisé en ce

qu'on additionne à une base constituée par une composition ou, respectivement un produit de consommation, la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou un mélange tel que défini plus haut.

5 L'invention concerne également un article parfumé caractérisé en ce qu'il contient à titre d'ingrédient actif la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou un mélange tel que défini plus haut.

Enfin, l'invention concerne un procédé pour la préparation de la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou d'un mélange tel que défini plus haut, procédé caractérisé en ce qu'on effectue les étapes
10 réactionnelles suivantes :

- a. addition de l'acétone à du 2,2,5,9-tétraméthyl-déca-4,8-diéнал en présence d'un agent basique pour fournir de la 5,5,8,12-tétraméthyl-tridéca-3,7,11-trién-2-one,
- b. cyclisation de ladite cétone ainsi obtenue en présence d'un agent de
15 cyclisation acide pour fournir un mélange consistant essentiellement de 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline accompagné des quantités inférieures de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane et, le cas échéant,
- c. séparation des deux constituants du mélange précité pour fournir de la
20 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline pure.

Mode d'exécution préférentiel de l'invention

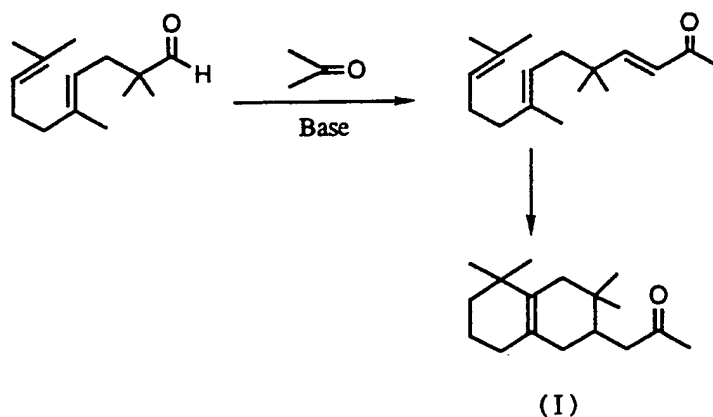
Les proportions dans lesquelles le composé de l'invention sert à
25 développer les effets odorants recherchés peuvent varier dans une gamme de valeurs assez étendue. Des concentrations préférentielles sont comprises entre 1 et 20-25%, voire plus, parties en poids par rapport au poids total de la composition dans laquelle il est incorporé. De telles valeurs peuvent être inférieures lors du parfumage d'articles de
30 consommation tels les savons, les détergents ou les cosmétiques.

Comme souvent en pareil cas, il est difficile d'estimer avec précision la quantité exacte requise pour l'emploi du composé (I) ; celle-ci dépend bien entendu de l'effet odorant spécifique recherché et de la nature des produits dans lesquels il est incorporé.

35 Les techniques de parfumage usuelles peuvent être employées également dans le cas de l'emploi du composé de l'invention. C'est ainsi qu'il peut être ajouté soit directement au produit que l'on désire parfumer soit, le plus souvent, sous forme d'une solution en mélange avec d'autres ingrédients parfumants habituels, des diluants ou des supports. A titre

d'exemple, on peut citer à cet effet les composés naturels ou synthétiques mentionnés dans la demande de brevet européen publiée sous le n° 0096243 ou dans l'ouvrage de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Montclair, N.J. (USA), 1969. Des modes d'emploi préférentiels du composé (I) seront donnés plus loin dans certains exemples particuliers d'application.

Comme indiqué plus haut, la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline est une entité chimique nouvelle. Elle peut être préparée à partir de 2,2,5,9-tétraméthyl-déca-4,8-diéнал, un aldéhyde connu sous le nom d'Egéal [voir brevet SU 1'129'199] suivant un procédé simple et sélectif qui peut être illustré comme suit :

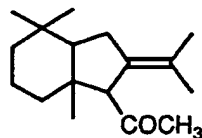


La première étape de ce procédé, qui constitue également l'un des objets de la présente invention, consiste en l'addition de l'acétone sur l'Egéal en présence d'une base. A titre de base, il convient de mentionner un hydroxyde d'un métal alcalin, tel l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

L'étape suivante représente une simple cyclisation de la cétone obtenue, cyclisation qui est effectuée à l'aide d'un agent de cyclisation acide. A titre d'agent acide, on peut employer un acide carboxylique ou un acide protonique minéral ou encore un acide de Lewis. Des résines échangeuses acides peuvent également être convenablement employées. A titre préférentiel, on utilise l'acide phosphorique. La température à laquelle on effectue la cyclisation n'est pas critique pour le bon déroulement de la réaction. Selon un mode préférentiel, la cyclisation est cependant effectuée en présence d'acide orthophosphorique et à une température d'environ 100-110°C.

La 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ainsi obtenue est accompagnée de quantités inférieures de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-

triméthyl-hexahydroindane, un composé de formule



Ce composé toutefois, dans les proportions définies, ne modifie en rien l'odeur du composé principal dans la mesure où son caractère olfactif est plutôt faible. Il est apparu à l'expérience que des mélanges contenant, à côté de la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline, des proportions allant jusqu'à 25-30% de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane pouvaient être employés sans séparation préalable des deux constituants et ce pour toute utilisation dans le sens de l'invention. Bien entendu, les deux composés peuvent également être séparés par les techniques usuelles de purification telle la distillation fractionnée ou la chromatographie préparative en phase gazeuse.

L'Egéal, utilisé comme produit de départ dans le procédé décrit plus haut, peut être obtenu par addition de l'isobutanal à du linalol conformément au brevet SU 1'129'199.

L'invention sera illustrée de manière plus détaillée dans les exemples suivants dans lesquels les températures sont indiquées en degrés centigrades et les abréviations ont le sens usuel dans l'art.

Exemple 1

Préparation de la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline (AMVIRONE)

a. 5,5,8,12-Tétraméthyl-tridéca-3,7,11-trién-2-one

Un mélange constitué par 52 parties en poids d'Egéal (2,2,5,9-tétraméthyl-déca-4,8-diéna) à 95%, 102 parties d'acétone et 15 parties d'une solution aqueuse à 50% d'hydroxyde de potassium a été porté à ébullition et maintenu à cette température pendant 10 h sous vigoureuse agitation. Après refroidissement et séparation de la couche hydroalcoolique inférieure, le mélange réactionnel est neutralisé à l'acide phosphorique et filtré. L'acétone en excès a été ensuite éliminée par évaporation à pression atmosphérique et le résidu obtenu a été distillé sous vide. On a ainsi obtenu 40,2 parties en poids (rend. 68%) de la triénone désirée. Ce produit a été récolté à une température comprise entre 108 et 123° et à une pression de 4×10^2 Pa. La pureté de ce

produit était de 99% suivant analyse chromatographique ; $n_D^{20} = 1,4865$ tandis que la proportion entre l'isomère cis et trans était de 3:2.

Des variantes du procédé décrit ci-dessus consistent à :

- 5 1) remplacer l'hydroxyde potassium par 19,2 parties en poids d'une solution à 40% d'hydroxyde de sodium. La triénone désirée a été ainsi obtenue avec un rendement de 63,1%,
- 2) augmenter la quantité d'acétone jusqu'à 200 parties en poids, ce qui permet d'obtenir la triénone avec un rendement de 81%.

10

Dans les deux cas précités, les autres conditions de réaction et séparation ont été maintenues identiques.

b. Cyclisation de la 5,5,8,12-tétraméthyl-tridéca-3,7,11-trién-2-one

- 15 Un mélange de 40 parties en poids de la cétone obtenue sous lettre a. ci-dessus, 80 parties en poids de toluène et de 3,2 parties en poids d'acide ortho-phosphorique a été chauffé à 110° pendant 3 h sous vigoureuse agitation. Après refroidissement et séparation de la couche acide inférieure, le mélange de réaction est neutralisé à l'aide d'une
- 20 solution alcaline et filtré. On a ensuite évaporé le toluène et soumis le résidu à distillation. On a ainsi obtenu 25,6 parties en poids d'un mélange dont le contenu en 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline était prépondérant. Il était accompagné à raison de 18% en poids de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane et
- 25 de 10% de la triénone de départ. Le rendement en la cétone désirée était de 58% par rapport à la triénone de départ.

- Après redistillation, on a obtenu 21,7 parties en poids d'un mélange contenant essentiellement de la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline, lequel produit était accompagné à raison de 20% environ de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane. $n_D^{20} = 1,4975$; $d^{20} = 0,9553$.
- 30

- Par rectification on a obtenu de la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ayant Eb. $119-122^\circ / 2,66 \times 10^2$ Pa, $n_D^{20} = 1,4960$.
- 35

NMR(CCl_4) : 0,71 et 0,90(2s,6H) ; 0,92(large s,6H) ; 1,1-2,1(11H) ; 2,14(s,3H) ; 2,07 et 2,56(2d,J=15,6Hz,2H) δ ppm.

Le 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane a été obtenu à Eb. 125-127°/2,66x10² Pa. $n_D^{20} = 1,5062$.

5 NMR(CCl₄) : 0,70(s,3H) ; 0,78 et 0,79(2s,6H) ; 0,9-1,7(m,6H) ; 0,95(dxd, J=13,5 et 6,2Hz,1H) ; 1,36 et 1,58(2s,6H) ; 1,85(s,3H) ; 1,98(m,J=14,5 et 13,5Hz) et 2,15(dxd,J=14,5 et 6,2Hz,2H) ; 3,17(s,1H) δ ppm.

Exemple 2

Test comparatif

10

Une comparaison olfactive entre les propriétés odorantes de la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline et deux composés du marché, à savoir l'Iso-E-Super et l'Isocyclémone-E (origine : IFF Inc., USA), a été effectuée de la façon suivante.

15 Des mouillettes identiques ont été trempées dans des flacons contenant les produits à l'examen et l'intensité ainsi que la nature des vapeurs volatiles qui se dégagent dans l'air environnant ont été déterminées à des intervalles réguliers jusqu'à la disparition complète de l'odeur. L'évaluation a été effectuée par un panel d'experts parfumeurs qui ont été

20 invités à définir leur appréciation quant à l'odeur perçue et à son intensité sans avoir eu connaissance préalable de l'identité des produits soumis à l'examen. Leur appréciation a été définie en attribuant une valeur comprise entre 0 et 5.

25 Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Produit	Indices 1)				Evaluation des parfumeurs
	Ténacité de l'odeur	Note boisée	Note d'ambre	Note musquée	
Composé de formule (I)	+++	++	++	-	4,2
Iso-E-Super	++	++	+	+	4,1
Isocyclémone-E	+	++	+	+	4,0

1) +++ très forte ++ forte + perceptible - absente

Les exemples suivants illustrent des variantes d'utilisation du composé de formule (I) dans divers types de composition.

Exemple 3

5

Une composition parfumante de base de type floral à note boisée-ambrée a été préparée en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids) :

	Ingrédients	Parties en poids
10	Méthylnonylacétaldéhyde	0,5
	Acétate de styrallyle	1,0
	Essence de galbanum	1,0
	Cyclamenaldéhyde	2,0
	Géraniol	2,0
15	Linalol	3,5
	Cycloacétate	5,0
	Essence de patchouli	5,0
	Galaxolide-50 ¹⁾	10,0
	Sandela ® ²⁾	15,0
20	Hydroxycitronellal	25,0
	2-Acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline	30,0

1) origine : IFF

2) origine : L. Givaudan, Vernier (Suisse)

25

Exemple 4

Une composition parfumante de base de type fantaisie a été préparée en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids) :

30

	Ingrédients	Parties en poids
	Eugénol	0,5
	Aldéhyde undécylique	0,5
	Coumarine	1,0
35	Musc-cétone	5,0
	Exaltolide ® ¹⁾	5,0
	Tetrahydrométhylionol	8,0
	Vertofix ® ²⁾	10,0

	Acétate de vétyvéryle	20,0
	1,12-Dodecanedioacétate d'éthyle	25,0
	2-Acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline	25,0
5	1) origine : Firmenich SA, Genève (Suisse)	
	2) origine : IFF	

Exemple 5

- 10 Une composition parfumante de base de type boisée, vert a été préparée en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids) :

	Ingrédients	Parties en poids
	Phénylacétaldéhyde	0,2
15	2,4-Dihydroxy-3,6-diméthylbenzoate de méthyle	1,0
	Mousse de chêne, résinoïde	0,5
	Lilial ® 1)	3,0
	Acétate de vétivéryle	5,0
	Essence de galbanum	5,0
20	Acétate de styrallyle	5,0
	Absolue de feuille de violette	5,0
	Résinoïde de galbanum	5,0
	2-Acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline	5,0
	Acétate de cédryle	2,0
25	Vertofix	20,0
	Salicylate de benzyle	25,3

1) origine : L. Givaudan, Vernier (Suisse)

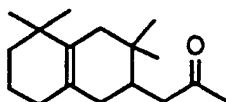
- 30 En remplaçant dans les exemples d'application décrits ci-dessus la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline par des mélanges de ladite cétone avec des quantités allant jusqu'à 25, voire 30% en poids de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane, on a obtenu des effets tout à fait comparables.

35

REVENDICATIONS

1. 2-Acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline de formule

5



(I)

2. Mélange constitué essentiellement par la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline et des quantités inférieures de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane.

10

3. Utilisation de 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou d'un mélange selon la revendication 2 à titre d'ingrédient parfumant.

15

4. Composition parfumante caractérisée en ce qu'elle contient à titre d'ingrédient actif la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou un mélange selon la revendication 2.

20

5. Procédé pour améliorer, renforcer ou modifier les propriétés odorantes de compositions parfumantes ou de produits parfumés caractérisé en ce qu'on additionne à une base constituée par une composition ou, respectivement, un produit de consommation la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou un mélange selon la revendication 2.

25

6. Article parfumé caractérisé en ce qu'il contient à titre d'ingrédient actif la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou un mélange selon la revendication 2.

7. A titre d'article parfumé selon la revendication 6, un savon, un shampoing, un détergent, un produit cosmétique, un produit d'entretien ou un désodorisant corporel ou d'air ambiant.

30

8. Procédé pour la préparation de la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline ou un mélange selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue les étapes réactionnelles suivantes :

35

- a. addition de l'acétone à du 2,2,5,9-tétraméthyl-déca-4,8-diène en présence d'un agent basique pour fournir de la 5,5,8,12-tétraméthyl-tridéca-3,7,11-triène-2-one,
- b. cyclisation de ladite cétone ainsi obtenue en présence d'un agent de cyclisation acide pour fournir un mélange consistant essentiellement de 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline accompagné des quantités inférieures de 1-acétyl-2-isopropylidène-4,4,8-triméthyl-hexahydroindane et, le cas échéant,

- c. séparation des deux constituants du mélange précité pour fournir de la 2-acétonyl-3,3,5,5-tétraméthyl- $\Delta^{9,10}$ -octaline pure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application NoPCT/EP 90/01415

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 07 C 49/21, C 07 C 45/67, C 07 C 49/203, C 07 C 45/74 C 07 C 49/557 C 11 B 9/00, A 61 K 7/46		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 07 C 49/00, C 07 C 45/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included In the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 3480677 (W.C. MEULY et al.) 25 November 1969, see column 1-9 -----	1,3,8
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
24 April 1991 (24.04.91)		27 May 1991 (27.05.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9001415

SA 39419

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/05/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3480677	25-11-69	None	

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/EP 90/01415

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷ Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB ⁵ : C 07 C 49/21, C 07 C 45/67, C 07 C 49/203, C 07 C 45/74, C 07 C 49/557, C 11 B 9/00, A 61 K 7/46								
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée ⁸ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border: none;">Système de classification</td> <td style="border: none;">Symboles de classification</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">CIB⁵</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">C 07 C 49/00, C 07 C 45/00</td> </tr> </table> Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹			Système de classification	Symboles de classification	CIB ⁵	C 07 C 49/00, C 07 C 45/00		
Système de classification	Symboles de classification							
CIB ⁵	C 07 C 49/00, C 07 C 45/00							
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <th style="width: 10%; border: none;">Catégorie *</th> <th style="width: 70%; border: none;">Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²</th> <th style="width: 20%; border: none;">N° des revendications visées ¹³</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 10px;"> US, A, 3480677 (W.C. MEULY et al.) 25 novembre 1969 voir colonnes 1-9 <div style="text-align: center;">-----</div> </td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">1, 3, 8</td> </tr> </table>			Catégorie *	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³	A	US, A, 3480677 (W.C. MEULY et al.) 25 novembre 1969 voir colonnes 1-9 <div style="text-align: center;">-----</div>	1, 3, 8
Catégorie *	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³						
A	US, A, 3480677 (W.C. MEULY et al.) 25 novembre 1969 voir colonnes 1-9 <div style="text-align: center;">-----</div>	1, 3, 8						
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>• Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <ul style="list-style-type: none"> « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date « L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) « O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens « P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée </div> <div style="width: 50%;"> <ul style="list-style-type: none"> « T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention « X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive « Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. « & » document qui fait partie de la même famille de brevets </div> </div>								
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">24 avril 1991</div> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">27 MAY 1991</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: none;"> Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div> </td> <td style="border: none;"> Signature du fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;"> J. TAZELAAR </div> </td> </tr> </table>			Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">24 avril 1991</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">27 MAY 1991</div>	Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>	Signature du fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;"> J. TAZELAAR </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">24 avril 1991</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">27 MAY 1991</div>							
Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>	Signature du fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;"> J. TAZELAAR </div>							

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

EP 9001415

SA 39419

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14/05/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 3480677	25-11-69	Aucun	

EPO FORM 10472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82